

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371236

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

C09D201/00
B32B 7/02
B32B 27/00
B32B 27/18
C08F 2/44
C08F 2/50
C09C 1/00
C09C 3/08
C09D 4/00
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D171/00
C09D201/02
G02B 1/11
G09F 9/00

(21)Application number : 2001-179746

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.2001

(72)Inventor : SHINOHARA SEIJI
SHIODA SATOSHI

(54) COATING COMPOSITION, ITS COATING FILM, ANTIREFLECTION COATING,
ANTIREFLECTION FILM, AND IMAGE DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which is excellent in dispersibility, dispersion stability, storage stability, and applicability and can form a coating film having a low haze value and free from or resistant to the degradation caused by a photocatalytic action; a coating film, an antireflection coating, and an antireflection film formed from the composition; and an image display having the display surface covered with the antireflection coating.

SOLUTION: This coating composition at least comprises (1) a finely particulate metal oxide having a primary diameter in the range of 0.01-0.1 μm , (2) a binder component curable with an ionizing radiation, (3) a dispersant having an anionic polar group, (4) an organic solvent, and (5) a zinc chelate compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

NOTICES

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The metallic-oxide particle which has the diameter of a primary particle of the range of (1) 0.01-0.1 micrometer at least, the binder component of (2) ionizing-radiation hardenability, the dispersant which has an anionic polar group and (3) (4) organic solvent, and the coating constituent characterized by including (5) zinc chelation object.
- [Claim 2] The coating constituent characterized by (5) zinc chelation object being added and prepared at least by the dispersion liquid containing the metallic-oxide particle which has the diameter of a primary particle of the range of (1) 0.01-0.1 micrometer, the binder component of (2) ionizing-radiation hardenability, and the dispersant which has an anionic polar group and (3) (4) organic solvent.
- [Claim 3] The metallic-oxide particle which has at least the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers covered with (1) zinc chelation object, the binder component of (2) ionizing-radiation hardenability, the coating constituent characterized by including the dispersant which has an anionic polar group, and (3) (4) organic solvent.
- [Claim 4] Said metallic-oxide particle is a coating constituent according to claim 1, 2, or 3 which are one sort or two sorts or more of metallic-oxide particles chosen from the group of the metallic-oxide particle of a high refractive index which consists of titanium oxide, a zirconium dioxide, a zinc oxide, tin oxide, cerium oxide, antimony oxide, an indium tin mixed oxide, and an antimony tin mixed oxide.
- [Claim 5] Said dispersant is a coating constituent according to claim 1, 2, or 3 which has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which becomes the principal chain which has the frame of an ethyleneoxide chain from an anionic polar group combined, and is characterized by number average molecular weight being the compound of 2,000 to 20,000.
- [Claim 6] Said binder component is a coating constituent according to claim 1, 2, or 3 characterized by being the binder component which left the hydroxyl group into the molecule.
- [Claim 7] The coating constituent according to claim 6 characterized by being one sort or two sorts or more of components chosen from the group which said binder component which left the hydroxyl group into the molecule becomes from pentaerythritol polyfunctional acrylate, dipentaerythritol polyfunctional acrylate, pentaerythritol polyfunctional methacrylate, and dipentaerythritol polyfunctional methacrylate.
- [Claim 8] The coating constituent according to claim 1, 2, or 3 characterized by containing said binder component in 4 - 20 weight section, and containing a dispersant at a rate of 2 - 4 weight section to said metallic-oxide particle 10 weight section.
- [Claim 9] Said organic solvent is a coating constituent according to claim 1, 2, or 3 characterized by being ketones.
- [Claim 10] As a photoinitiator, it is 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone and/or 2. - Coating constituent according to claim 1, 2, or 3 characterized by containing methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON.
- [Claim 11] Said organic solvent is a coating constituent according to claim 1, 2, or 3 characterized by being blended at a rate of the 50 - 99.5 weight section to the total solids 0.5 of a coating constituent - 50 weight sections.
- [Claim 12] Apply to the front face of a coating-ed object, are obtained by making claim 1 thru/or any 1 term of 11 harden the coating constituent of a publication, and when the thickness after hardening is 0.05-0.2 micrometers, a refractive index by 1.55-2.00 And the paint film which is not different from the Hayes value of only this base material in the Hayes value measured in the state of a base material and one according to the convention to JIS-K 7361-1, or is characterized by a difference with the Hayes value of only this base material being less than 1%.
- [Claim 13] The antireflection film which has light transmission nature, and comes to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually more than a bilayer, and is characterized by at least one of said light transmission layers being a paint film according to claim 12.
- [Claim 14] The acid-resisting film which comes to carry out the laminating of the light transmission layer of the base material film which has light transmission nature from which a refractive index differs mutually [have light transmission nature in a whole surface side at least, and] more than a bilayer, and is characterized by at least one of these light transmission layers being a paint film according to claim 12.
- [Claim 15] The image display device with which it comes to apply a paint film according to claim 12 to the front face of a liquid display.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the paint film formed using the coating constituent which is excellent in dispersibility, distributed stability, and coating fitness, and this coating constituent. It is related with the acid-resisting film and image display device which applied the antireflection film suitable for the layer which specifically constitutes the antireflection film which covers the screens, such as LCD and CRT, and forming a medium refractive index layer thru/or a high refractive-index layer especially which has the layer of the paint film formed using the coating constituent and this coating constituent whose lightfastness improved, and this antireflection film.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that the screen of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD) and a cathode-ray tube display (CRT), may raise the visibility, it is called for that there is little reflection of the beam of light irradiated from the external light sources, such as a fluorescent light.

[0003] By covering the front face of a transparent body with a transparence coat with a small refractive index, it is known from the former that a reflection factor will become small, and raising the acid-resisting effectiveness is known by forming a high refractive-index layer or a medium refractive index layer in the screen of an image display device, and forming a low refractive-index layer on it further.

[0004] Generally the approach of forming the high refractive-index layer or medium refractive index layer of such an antireflection film is divided roughly into a gaseous-phase method and the applying method, there are physical methods, such as a vacuum deposition method and the sputtering method, and the chemical approaches, such as a CVD method, in a gaseous-phase method, and there are the roll coat method, the gravure coat method, the slide coat method, a spray method, dip coating, screen printing, etc. in the applying method.

[0005] When based on a gaseous-phase method, it is possible to form the high refractive-index layer and medium refractive index layer of a highly efficient and quality thin film, but the heating apparatus with control special required or the ion generating accelerator of a precise ambient atmosphere in a high vacuum system is required, therefore since a manufacturing installation is complicated and is enlarged, there is a problem that a manufacturing cost becomes high inevitably. Moreover, it is difficult to form a thin film in front faces, such as a film with a configuration complicated in large-area-izing the thin film of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer, at uniform thickness.

[0006] on the other hand, when based on a spray method among the applying methods, the use effectiveness of coating liquid is bad and control of membrane formation conditions is difficult -- etc. -- there is a problem. Although the use effectiveness of a membrane formation raw material is good and there is profitableness in mass production method or a facility cost side when based on the roll coat method, the gravure coat method, the SURADO coat method, dip coating, screen printing, etc., generally the high refractive-index layer and medium refractive index layer which are obtained by the applying method have the trouble that a function and quality are inferior as compared with what is obtained by the gaseous-phase method.

[0007] In recent years, as an applying method which can form the thin film of the high refractive-index layer which has the outstanding quality, and a medium refractive index layer, the coating liquid which distributed the metallic-oxide particle with high refractive indexes, such as titanium oxide and tin oxide, in the solution of the binder which consists of the organic substance is applied on a substrate, and the approach of forming a high refractive-index paint film or a medium-refractive-index paint film is proposed.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When a paint film is formed with the coating liquid containing the above-mentioned metallic-oxide particle of a high refractive index, the metallic-oxide particle of a high refractive index has the problem of degrading a paint film, according to a photocatalyst operation. Moreover, when the formed element of such coating liquid condenses, there is un-arranging [that the Hayes value of the paint film obtained becomes high]. Therefore, it is called for that the paint film of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer does not deteriorate by light. Moreover, the coating liquid which forms a high refractive-index layer and a medium refractive index layer is asked for having sufficient dispersibility in order to form a uniform paint film with the small Hayes value. Moreover, coating liquid is asked for having sufficient distributed stability so that it can save easily over a long period of time. Furthermore, coating liquid is asked for coating fitness so that a large area thin film can be easily formed from a viewpoint of mass production method, it can apply to homogeneity thinly at the time of coating and the drying mark may not arise.

[0009] The purpose of this invention is excellent in the dispersibility of coating liquid, and distributed stability in view of the above-mentioned technical demand. shelf life -- excelling -- coating, when it is the coating constituent which was excellent also proper and considers as a paint film Degradation the Hayes value is small and according to a photocatalyst operation can be disappeared or controlled. It is offering the paint film formed using the coating constituent and this coating constituent, an antireflection film, and an acid-resisting film, and offering further the image display device which covered the screen with this antireflection film.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The coating constituent of this invention for solving the above-mentioned technical problem is characterized by consisting of the metallic-oxide particle which has the diameter of a primary particle of the range of (1) 0.01-0.1 micrometer, the binder component of (2) ionizing-radiation hardenability, the dispersant which has an anionic polar group and (3) (4) organic solvent, and a (5) zinc chelation object at least.

[0011] the gestalt of implementation of coexistence of said metallic oxide particle in the coating constituent of this invention and a zinc chelation object be characterize by (5) zinc chelation object be add and prepare at least by the dispersion liquid containing the metallic

oxide particle which have the diameter of a primary particle of the range of (1) 0.01-0.1 micrometer, the binder component of (2) ionizing radiation hardenability, and the dispersant which have an anionic polar group and (3) (4) organic solvent.

[0012] the gestalt of implementation of coexistence with another said metallic oxide particle in the coating constituent of this invention and above of a zinc chelation object be characterize by consist of the metallic oxide particle which have at least the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers covered with (1) zinc chelation object, a binder component of (2) ionizing radiation hardenability, and the dispersant which have an anionic polar group and (3) (4) organic solvent.

[0013] The coating constituent of this invention Titanium oxide (refractive index: 2.70), A zirconium dioxide (refractive index: 2.10), a zinc oxide (refractive index: 1.95), Tin oxide (refractive index: 2.00), cerium oxide (refractive index: 2.20), It can be chosen out of the group of the metallic-oxide particle of a high refractive index which consists of antimony oxide (refractive index: 2.04), an indium tin mixed oxide (refractive index: 1.95-2.00), and an antimony tin mixed oxide (refractive index: 1.75-1.85). Since these one sort or two sorts or more are contained, the refractive index of a paint film can be easily adjusted in medium refractive index thru/or the range of a high refractive index by changing the class or addition of a metallic-oxide particle.

[0014] In the coating constituent of this invention, since the zinc chelation object lived together to the metallic-oxide particle which raises the refractive index of a paint film, when a photocatalyst operation of a metallic-oxide particle was disappeared or controlled with a zinc chelation object and considered as a paint film, degradation of the paint film of a cause was disappeared or controlled for the photocatalyst operation. therefore, the fall of the paint film accompanying degradation of the paint film of a binder component on the strength and yellowing -- a phenomenon cannot happen easily.

[0015] Since the dispersant which has an anionic polar group is blended with the coating constituent of this invention, a transparent membrane with the small Hayes value with which it has the dispersibility and distributed stability which were excellent in the metallic-oxide particle, and the refractive index was adjusted by medium refractive index thru/or the high refractive index can be formed, and pot life is also long.

[0016] Moreover, the coating constituent of this invention is excellent also in coating fitness, and can form a uniform large area thin film easily.

[0017] The paint film of this invention is obtained by making the front face of a coating-ed object apply and harden the coating constituent of above-mentioned this invention. Homogeneity comes to mix the paint film after hardening in the binder which the zinc chelation object which falls or vanishes photocatalyst activity, and the metallic-oxide particle which has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers and the dispersant which has an anionic polar group hardened.

[0018] This paint film has high transparency, its Hayes value is small, and since the loadings of a metallic-oxide particle are controlled and a refractive index can be adjusted, it can be suitably used as a light transmission layer more than one layer which constitutes an antireflection film, or a bilayer.

[0019] When the thickness after hardening forms the paint film which is 0.05-0.2 micrometers according to this invention, a difference with the Hayes value of only said base material is able not to be different from the Hayes value of only said base material, or to control the Hayes value which adjusted the refractive index in the range of 1.55-2.00, and was measured in the state of a base material and one according to the convention of JIS-K 7361-1 within 1%.

[0020] The antireflection film of this invention has light transmission nature, and comes to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually more than a bilayer, and is characterized by being the paint film of said this invention much more at least of said light transmission layers.

[0021] The acid-resisting film of this invention comes to carry out the laminating of the light transmission layer of the base material film which has light transmission nature from which a refractive index differs mutually [have light transmission nature in a whole surface side at least, and] more than a bilayer, and is characterized by being the paint film of said this invention much more at least of said light transmission layers.

[0022] The image display device of this invention is an image display device which covered the screen with the antireflection film, and said antireflection film has light transmission nature, and comes to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually more than a bilayer, and it is characterized by being the paint film of said this invention much more at least of said light transmission layers.

[0023]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below.

[0024] A metallic-oxide particle is a major component for adjusting the refractive index of the paint film formed using the coating constituent of this invention to a desired value among the metallic-oxide particle above-mentioned indispensable components. or [that said each of metallic-oxide particles carried out has a high refractive index, and it is colorlessness] -- or since it is hardly coloring, it is suitable as a component for adjusting a refractive index.

[0025] The so-called thing of ultrafine particle size is used for a metallic-oxide particle in order not to reduce the transparency of a paint film. Here, generally a "ultrafine particle" is a particle of submicron order, and means what has a particle size smaller than the particle which has the particle size of several micrometers to several 100 micrometers currently generally called the "particle." That is, in this invention, the diameter of a primary particle is 0.01 micrometers or more, and 0.1 micrometers or less of things 0.03 micrometers or less are preferably used for a metallic-oxide particle. It is difficult for mean particle diameter to make homogeneity distribute a less than 0.01-micrometer thing in a coating constituent, as a result the paint film which made homogeneity distribute a metallic-oxide particle is no longer obtained. moreover, since mean particle diameter spoils the transparency of a paint film of 0.1-micrometer super-**, it is not desirable.

[0026] The diameter of a primary particle of a metallic-oxide particle may carry out visual measurement with a scanning electron microscope (SEM) etc., and may carry out machine measurement with the particle-size-distribution meter using dynamic light scattering, static light scattering measurement, etc. If the diameter of a primary particle of a metallic-oxide particle is above-mentioned within the limits, no matter it may be what configuration, it can use [even if the particle shape is spherical and it is needlelike, in addition] for this invention.

[0027] As a metallic-oxide particle which can be used by this invention, titanium oxide, a zirconium dioxide, A zinc oxide, tin oxide, cerium oxide, antimony oxide, an indium tin mixed oxide, and an antimony tin mixed oxide Since it has photocatalyst activity to some extent, if a paint film is formed using the KOTIGU constituent which only contains these metallic-oxide particles The chemical bond between the binder resin which forms the paint film according to a photocatalyst operation goes out, a paint film yellows, the transparency

of a paint film falls [paint film reinforcement falls, or], and there is un-arranging [that the Hayes value tends to rise]. In this invention, in order to remove such un-arranging, a zinc chelation object is made to live together to a metallic-oxide particle, and the photocatalyst activity of a metallic-oxide particle is fallen or vanished.

[0028] The approach of adding a zinc chelation object, making the zinc chelation object of a request on the front face of a metallic-oxide particle adsorb physicochemically by changing pH and/or temperature conditions if needed, and making it live together in the dispersion liquid which distributed the metallic-oxide particle in the organic solvent, or the approach of covering a metallic-oxide particle with a zinc chelation object is mentioned to the desirable method of making a zinc chelation object live together to a metallic-oxide particle. In order to cover the front face of a metallic-oxide particle with a zinc chelation object, after dissolving a zinc chelation object into an organic solvent and distributing a metallic-oxide particle in this solution, it can cover by carrying out evaporation removal of the organic solvent completely.

[0029] Although there are a rutile mold, an anatase mold, and an amorphous mold in the titanium oxide as a desirable example of a metallic-oxide particle, since the refractive index is [the rutile type titanium dioxide] high compared with an anatase mold or an amorphous mold in this invention, it can be used preferably.

[0030] Since compatibility with a titanium oxide particle is large, an anionic polar group can distribute efficiently a metallic-oxide particle, especially a titanium oxide particle by blending the dispersant which has an anionic polar group, so that it may mention later in order to distribute a metallic-oxide particle.

[0031] the zinc chelation object which can be used for zinc chelation object this invention -- zinc acetylacetonato Zn ($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$)₂ and zinc benzoate Zn ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$)₂ and zinc acetate Zn (CH_3COO)₂ and 2-ethylhexyl zinc acetate Zn ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$)₂ etc. -- it is mentioned.

[0032] The binder component of the ionizing-radiation hardenability in the coating constituent of binder component this invention is blended as an indispensable component, in order to give the adhesion over membrane formation nature, a base material, or the adjoining layer to the coating constituent of this invention. Since the binder component of ionizing-radiation hardenability exists in the state of the monomer which has not carried out a polymerization into the coating constituent, or oligomer, it is excellent in the coating fitness of a coating constituent, and tends to form a uniform large area thin film. Moreover, sufficient paint film reinforcement is obtained a polymerization and by making it harden after coating in the binder component in a paint film.

[0033] The monomer or oligomer which has the functional group which produces a polymerization reaction indirectly in response to an operation of direct or an initiator as a binder component of ionizing-radiation hardenability by the exposure of ionizing radiation like ultraviolet rays or an electron ray can be used. In this invention, the monomer and oligomer of the radical polymerization nature which has an ethylene nature double bond can mainly be used, and a photoinitiator is combined if needed. However, the monomer and oligomer of optical cationic polymerization nature like an epoxy group content compound may be used possible [also using the binder component of other ionizing-radiation hardenability]. If needed, an optical cationic initiator combines and is used for the binder component of optical cationic polymerization nature. The monomer or oligomer which is a binder component as a crosslinking bond arises between the molecules of a binder component is a polymerization nature functional group 2 It is desirable that it is the polyfunctional binder component which it has more than an individual.

[0034] As the monomer and oligomer of the radical polymerization nature which has an ethylene nature double bond Specifically 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy-3-phenoxypropylacrylate, Carboxy poly caprolactone acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, Monofunctional (meta) acrylate, such as acrylamide; A pentaerythritol thoria chestnut rate, Diacrylate, such as ethylene glycol diacrylate and pentaerythritol diacrylate monostearate; Trimethylolpropane triacrylate, Tori (meta) acrylate, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate; Polyfunctional (meta) acrylate, such as a pentaerythritol tetraacrylate derivative and dipentaerythritol pentaacrylate, Or these radical polymerization nature monomers can illustrate the oligomer which carried out the polymerization. "Acrylate (meta)" means acrylate and/or methacrylate here.

[0035] It is desirable to use into a molecule the binder component which left the hydroxyl group also among the binder components of ionizing-radiation hardenability. Since a hydroxyl group is also an anionic polar group, the binder component concerned has high compatibility with a metallic-oxide particle, and acts as a distributed assistant. Therefore, when this binder component is used, it is effective in the dispersibility of the titanium oxide in the inside of a coating constituent and a paint film improving, and reducing the amount of the dispersant used. Since a dispersant does not function as a binder, improvement in paint film reinforcement can be aimed at by reducing the blending ratio of coal of a dispersant.

[0036] As a binder component which left the hydroxyl group into the molecule, pentaerythritol polyfunctional (meta) acrylate or dipentaerythritol polyfunctional (meta) acrylate can be made into the frame of binder resin, and what left the hydroxyl group into this molecule can be used. That is, although the acrylic acid (meta) more than dyad is carrying out the ester bond of such a binder component to the pentaerythritol or dipentaerythritol of a monad, it remains, while some of a certain hydroxyl groups have not been esterified from the first in the molecule of pentaerythritol or dipentaerythritol, and a pentaerythritol thoria chestnut rate can be illustrated. Since pentaerythritol polyfunctional acrylate and dipentaerythritol polyfunctional acrylate have two or more ethylene nature double bonds in a monad, a lifting and high paint film reinforcement are obtained in crosslinking reaction at the time of a polymerization.

[0037] As a photoinitiator which makes a photoinitiator radical polymerization start For example, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone, 2-Methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON, Benzyl dimethyl ketone, 1-(4-dodecyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, PENZO phenon, etc. can be illustrated. Also among these, they are 1-hydroxy cyclohexyl-phenyl ketone and 2-methyl - 1 Since small quantity also starts and promotes the polymerization reaction by the exposure of ionizing radiation, [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON is preferably used in this invention. These are independent or either can be used for them combining both. These exist also in a commercial item, for example, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone is IRUGAKYUA. It can obtain from Ciba-Geigy Japan by the trade name of 184 (Irgacure 184).

[0038] The dispersant which has a dispersant anionic polar group is blended in order to give dispersibility to a metallic-oxide particle and a metallic-oxide particle [in / it has the anionic polar group with high compatibility to the titanium oxide particle especially, and / the coating constituent of this invention]. As an anionic polar group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, a hydroxyl group, etc. correspond, for example.

[0039] As a dispersant which has an anionic polar group The product group which big KEMI Japan specifically supplies by the trade name of DISUPABIKKU, that is Disperbyk-111 and Disperbyk - 110 and Disperbyk - 116, Disperbyk-140, Disperbyk-161, Disperbyk-162,

Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-170, and Disperbyk - 171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, and Disperbyk-182 etc. -- it can illustrate.

[0040] When it has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which consists of an anionic polar group which was described above to the principal chain which has the frame of an ethyleneoxide chain combined and number average molecular weight uses the compound of 2,000 to 20,000 also among these, especially good dispersibility is acquired and it is desirable. number average molecular weight -- GPC (gel permeation chromatography) -- it can measure by law. As a thing suitable for such conditions, DISU par big 163 (Disperbyk-163) is mentioned in the above-mentioned DISU par big series.

[0041] Especially the organic solvent for carrying out dissolution distribution of the formed element of the coating constituent of organic solvent this invention is not restricted, but can use aromatic hydrocarbon [, such as ester; halogenated hydrocarbon; toluene, such as ketones; ethyl acetate, such as alcohols; methyl ethyl ketones, such as various things, for example, isopropyl alcohol, a methanol, and ethanol, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, and butyl acetate, and a xylene,]; or such mixture.

[0042] In this invention, it is desirable to use the organic solvent of a ketone system. If the coating constituent of this invention is prepared using ketones, since it can apply to homogeneity thinly easily on a base material front face, and the vapor rate of a solvent will be moderate and it will be hard to cause the drying mark after coating, the large area paint film of uniform thinness can be obtained easily. What contains other solvents and has not lost the property as a ketone solvent with the partially aromatic solvent which consists of an independent solvent and two sorts or more of ketones which consist of one sort of ketones as ketones and one sort, or two sorts or more of ketones can be used. Preferably, the ketones of a solvent occupied by one sort or two sorts or more of ketones especially in 80 % of the weight or more are used 70% of the weight or more.

[0043] By covering with an organic compound and/or an organometallic compound which described above the front face of a metallic-oxide particle, using ketones as an organic solvent, the coating constituent excellent in especially coating fitness is obtained, and a uniform large area thin film can be easily formed now. Even in this case, it is still more desirable, when it has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which becomes the principal chain which has a dispersant of an ethyleneoxide system which was described above as a dispersant which has an anionic polar group, i.e., the frame of an ethyleneoxide chain, from an anionic polar group combined and number average molecular weight uses the compound of 2,000 to 20,000.

[0044] Although the coating constituent of other component this inventions contains the polymerization initiator of the binder component of ionizing-radiation hardenability if needed in addition to the above-mentioned indispensable component, it may blend other components further. For example, an ultraviolet-rays electric shielding agent, an ultraviolet ray absorbent, a surface control agent (leveling agent), etc. can be used if needed.

[0045] Although the blending ratio of coal of blending-ratio-of-coal each component of each component can be adjusted suitably, generally the dispersant which has 4 - 20 weight section and an anionic polar group for said binder component is blended at a rate of 4 - 10 weight section to the titanium oxide 10 weight section. However, since the binder component concerned acts as a distributed assistant in using into a molecule what has left the hydroxyl group as a binder component, the amount of the dispersant used which has an anionic polar group can be reduced sharply. To 2 - 4 weight section, a rate can be made low and the dispersant which has an anionic polar group can be blended. Since a dispersant does not function as a binder, improvement in paint film reinforcement can be aimed at by reducing the blending ratio of coal of a dispersant.

[0046] When it includes a photoinitiator in the coating constituent of this invention, a photoinitiator can usually be blended at a rate of 3 - 8 weight section to the binder component 100 weight section.

[0047] Moreover, the amount of an organic solvent is suitably adjusted so that it may become the concentration which can dissolve each component in homogeneity, can distribute, and does not cause condensation at the time of the preservation after preparation, and is not past [rarefaction] at the time of coating. It is desirable to dilute to the concentration which lessened the amount of the solvent used within limits with which this condition is filled, prepared the high-concentration coating constituent, saved in the condition of not taking capacity, took out a part for the need at the time of use, and was suitable for the coating activity.

[0048] The rate of an organic solvent receives the total solids 0.5 of the coating constituent of this invention - 50 weight sections, when the solid content in the coating constituent of this invention and the total quantity of an organic solvent are made into the 100 weight sections. Blending said organic solvent at a rate of the 50 - 99.5 weight section desirable still more preferably To the total solids 10 of the coating constituent of this invention - 30 weight sections, by using an organic solvent at a rate of 70 - 90 weight section, it excels in distributed stability and the coating constituent suitable for a mothball is obtained.

[0049] What is necessary is just to carry out distributed processing according to the general method of preparation of coating liquid, in order to prepare the coating constituent of this invention using preparation above-mentioned each component of a coating constituent. For example, a coating constituent is obtained by mixing each indispensable component and each request component in order of arbitration, feeding media, such as a bead, into the obtained mixture, and carrying out distributed processing appropriately with a paint shaker, a bead mill, etc.

[0050] The coating constituent of this invention obtained by a coating constituent carrying out the description **** has a predetermined primary particle size as an indispensable component, and the zinc chelation object lives together in a metallic-oxide particle and homogeneity. The condition that the zinc chelation object is sticking to a desirable coexistence condition physicochemically on the front face of a metallic-oxide particle, and the condition of the metallic-oxide particle covered with the zinc chelation object are mentioned. The coating constituent of this invention is distributed by homogeneity in the solution with which such a zinc chelation object and a metallic-oxide particle of a coexistence condition contain the dispersant which has the binder component of ionizing-radiation hardenability, and an anionic polar group, and an organic solvent.

[0051] Therefore, since the metallic-oxide particle leading to [of transparency] inhibition is distributing to homogeneity, the coating constituent of this invention has the description to which the Hayes value becomes very small, when it is made into a paint film. That is, by controlling the loadings of the metallic-oxide particle in the coating constituent of this invention, adjusting a refractive index, and making the front face of coating-ed objects, such as a base material, apply and dry and harden the coating constituent concerned, it has a predetermined refractive index, and transparency is high and a paint film with the small Hayes value is obtained. Therefore, the coating constituent of this invention is suitable for forming 1 or two or more layers which constitute an antireflection film, and suitable for thinking from the range of the refractive index which can change and adjust the loadings of a metallic-oxide particle especially, and forming a medium refractive index layer thru/or a high refractive-index layer.

[0052] Moreover, the coating constituent of this invention can form a paint film with the small Hayes value with transparency high [since

it excels also in the distributed stability over a long period of time, pot life is long, and] even when using it after saving for a long period of time and.

[0053] Furthermore, the coating constituent of this invention is excellent in coating fitness, can be easily applied to homogeneity widely thinly, and can form a uniform large area thin film in the front face of a coating-ed object. If ketones are used especially, a vapor rate is moderate, and since it is hard to produce the drying mark of a paint film, it is easy to form especially a uniform large area thin film.

[0054] The coating constituent of this invention can be applied to the front face of coating-ed objects, such as a base material, it dries, and by carrying out ionizing-radiation hardening, it is substantially transparent and colorless and a paint film with the small Hayes value can be formed.

[0055] Especially the base material that applies the coating constituent of coated object this invention is not restricted. As a desirable base material, the film formed by various resin, such as a glass plate, a triacetate cellulose (TAC), polyethylene terephthalate (PET), diacetyl cellulose, an acetate-butylate cellulose, polyether sulphone, acrylic resin, polyurethane system resin, polyester, a polycarbonate, polysulfone, a polyether, a trimethyl pentene, a polyether ketone, and acrylonitrile (meta), can be illustrated, for example. The thickness of a base material is usually 25 micrometers - about 1000 micrometers.

[0056] The coating constituent of paint film formation approach this invention can be applied on a base material by various approaches, such as a spin coat method, a dip method, a spray method, the slide coat method, the bar coat method, the roll coater method, the meniscus coating-machine method, a flexographic printing method, screen printing, and the bead coating-machine method.

[0057] After applying the coating constituent of this invention to the front face of coating-ed objects, such as a base material, in the desired amount of coating, stoving is carried out with heating means, such as oven, and a paint film is usually formed by emitting and stiffening ionizing radiation, such as ultraviolet rays and an electron ray, after that.

[0058] The paint film which is the description above of a paint film, and was made and obtained The zinc chelation object as matter which falls or vanishes photocatalyst activity coexists with the metallic-oxide particle. Preferably A zinc chelation object sticks to the front face of a metallic-oxide particle physicochemically, and it lives together on it. A metallic-oxide particle is covered with a zinc chelation object, it lives together, and the dispersant with which the zinc chelation object and metallic-oxide particle of such a coexistence condition have an anionic polar group is distributing to homogeneity in the hardened paint film. Therefore, the rise of the Hayes value of a paint film can be controlled.

[0059] It is suitable for being able to use the paint film of this invention suitably as 1 which constitutes an antireflection film, or 2 or more layers, thinking from the range of the refractive index which can change and adjust the class and loadings of a metallic-oxide ultrafine particle especially, and forming a medium refractive index layer thru/or a high refractive-index layer. The paint film of this invention has light transmission nature, and can use it for forming at least one layer in the multilayer mold antireflection film which comes to carry out the laminating of the layer (light transmission layer) from which a refractive index differs mutually more than a bilayer. In addition, on these specifications, the layer with the highest refractive index was called the high refractive-index layer in the multilayer mold antireflection film, the layer with the lowest refractive index was called the low refractive-index layer, and the layer which has the other in-between refractive index is called the medium refractive index layer.

[0060] When the thickness after hardening forms the paint film which is 0.05-0.2 micrometers according to this invention, a difference with the Hayes value of only said base material is able for the Hayes value which the refractive index adjusted in the range of 1.55-2.00, and measured in the state of a base material and one according to the convention of JIS-K7361 not to be different from the Hayes value of only said base material, or to control within 1%.

[0061] Moreover, when having prepared only one layer of paint films of this invention in the field covered with an antireflection film, for example, the screen of an image display device, also has exactly the good balance of the refractive index of the covering surface itself, and the refractive index of the paint film of this invention, the acid-resisting effectiveness is acquired. Therefore, the paint film of this invention may function effectively also as an antireflection film of a monolayer.

[0062] Especially the paint film of this invention is used suitable to form [of the multilayer mold antireflection film which covers the screen of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD), a cathode-ray tube indicating equipment (CRT), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD),] much more especially a medium refractive index layer at least.

[0063] Example drawing 1 of application of a paint film shows typically the cross section of an example of the liquid crystal display 101 which covered the screen with the multilayer mold antireflection film which contained the paint film of this invention as a light transmission layer. a liquid crystal display 101 -- the whole surface of the glass substrate 1 by the side of the screen -- the picture element part 2 (2R --) of RGB The color filter 4 which comes to form 2G, 2B, and the black matrix layer 3 is prepared. Form the transparent electrode layer 5 on the picture element part 2 of the color filter concerned, and the transparent electrode layer 7 is formed in the whole surface of the glass substrate 6 by the side of a tooth back. As the transparent electrode layer 5 and seven comrades face the glass substrate 6 and color filter 4 by the side of a tooth back each other, vacate and a predetermined gap is made to counter. A perimeter is pasted up by the sealant 8, liquid crystal L is enclosed with a gap, the orientation film 9 is formed in the external surface of the glass substrate 6 by the side of a tooth back, the polarization film 10 is stuck on the external surface of the glass substrate 1 by the side of the screen, and the back light unit 11 is arranged back.

[0064] Drawing 2 shows typically the cross section of the polarization film 10 stuck on the external surface of the glass substrate 1 by the side of the screen. The polarization film 10 by the side of the screen covers both sides of the polarizing element 12 which consists of polyvinyl alcohol (PVA) etc. with the protection films 13 and 14 which consist of triacetyl cellulose (TAC) etc., forms the adhesives layer 15 in the rear-face side, carries out sequential formation of the rebound ace court layer 16 and the multilayer mold antireflection film 17 at the appreciation side, and is stuck on the glass substrate 1 by the side of the screen through the adhesives layer 15.

[0065] Here, in order to diffuse the light injected from the interior of a liquid crystal display and to reduce dazzle, the front face of the rebound ace court layer 16 may be formed in the shape of toothing, or you may serve as the anti-glare layer (anti glare layer) which gave the function to make the interior of the rebound ace court layer 16 distribute inorganic and an organic filler, and to scatter light over it in the rebound ace court layer 16 interior.

[0066] The part of the multilayer mold antireflection film 17 has the three-tiered structure to which the laminating of a medium refractive index layer 18, the high refractive-index layer 19, and the low refractive-index layer 20 was carried out one by one toward the appreciation side from the back light unit 11 side. The multilayer mold antireflection film 17 may be the two-layer structure where the laminating of the high refractive-index layer 19 and the low refractive-index layer 20 was carried out one by one. In addition, when the front face of the rebound ace court layer 16 is formed in the shape of toothing, it is common to become toothing-like as the multilayer mold antireflection

film 17 formed on it is also shown in drawing 2.

[0067] The low refractive-index layer 20 can be formed using the with a refractive index of 1.46 or less obtained from the coating liquid containing inorganic substances, such as a silica and magnesium fluoride, fluororesin, etc. coating film. Moreover, a medium refractive index layer 18 and the high refractive-index layer 19 can carry out coating of the KOTIGU constituent of this invention, and can form it, and a with a refractive indexes of 1.65 or more light transmission layer is used for the light transmission layer of the range of refractive indexes 1.46-1.80, and the high refractive-index layer 19 by the medium refractive index layer 18.

[0068] According to an operation of this multilayer mold antireflection film 17, since the reflection factor of the light irradiated from the external light source decreases, reflected [a scene or a fluorescent light] decreases and the visibility of a display improves. Moreover, since it should serve as ***** and the rectilinear-propagation light and outdoor daylight from the interior are scattered about, reflection glares, admiration mitigates the rebound ace court layer 16, and the visibility of a display improves further.

[0069] In the case of a liquid crystal display 101, the medium refractive index layer 18 which applied the coating constituent of this invention to the layered product which consists of a polarizing element 12 and protection films 13 and 14, and adjusted the refractive index in 1.46-1.80, and the high refractive-index layer 19 which adjusted the refractive index or more to 1.65 can be formed, and the low refractive-index layer 20 can be further formed in it. And the polarization film 10 containing the multilayer mold antireflection film 17 can be stuck on the glass substrate 1 by the side of appreciation through the adhesives layer 15.

[0070] On the other hand, since the polarization film 10 is not stuck on the screen of CRT, it is necessary to prepare an antireflection film directly. However, a complicated activity applies the coating constituent of this invention to the screen of CRT. In such a case, since the antireflection film will be formed if the acid-resisting film containing the paint film of this invention is produced and it is stuck on the screen, it is not necessary to apply the coating constituent of this invention to the screen.

[0071] An acid-resisting film is obtained by having light transmission nature to the whole surface side of the base material film which has light transmission nature, or both sides, and coming to carry out the laminating of the light transmission layer from which a refractive index differs mutually to them more than a bilayer, and forming at least one of these light transmission layers in them by the paint film of this invention. A base material film and a light transmission layer need to have the light transmission nature of extent which can be used as an ingredient of an acid-resisting film, and its thing near transparence as much as possible is desirable.

[0072] Drawing 3 shows typically the cross section of an example of the acid-resisting film 102 containing the paint film of this invention. The acid-resisting film 102 applies the coating constituent of this invention to the whole surface side of the base material film 21 which has light transmission nature, forms the high refractive-index layer 22, and forms the low refractive-index layer 23 on the high refractive-index layer 22 further. In this example, the light transmission layer from which a refractive index differs mutually may prepare three or more layers of light transmission layers only for the bilayer of the high refractive-index layer 22 and the low refractive-index layer 23 but. In that case, not only the high refractive-index layer 22 but the medium refractive index layer 23 can apply and form the coating constituent of this invention.

[0073]

[Example] [Example 1]

At 79 - 85%, a rutile type titanium dioxide content is aluminum 2O3 as a preparation quantity refractive-index ingredient of preparation of coating liquid and the formation 1 titanium-oxide dispersion liquid of a paint film. And surface treatment was carried out with stearin acid, and oil absorption prepared [specific surface area] the rutile type titanium dioxide (TTO51 (C): a trade name, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) of water repellence [front face] by 24-30g/100g with the primary particle size of 0.01-0.03 micrometers at 50-60m2 / g. As an ionizing-radiation hardenability binder component, the pentaerythritol thoria chestnut rate (PET30: a trade name, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) was prepared. As a dispersant which has an anionic polar group, the block copolymer (DISU par big 163: a trade name, made in big KEMI Japan) which has compatibility in a pigment was prepared. As a photoinitiator, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone (IRUGAKYUA 184: a trade name, Ciba-Geigy Japan make) was prepared. Methyl isobutyl ketone was prepared as an organic solvent.

[0074] A rutile type titanium dioxide, a pentaerythritol thoria chestnut rate, a dispersant (DISU par big 163, a trade name, made in big KEMI Japan), and methyl isobutyl ketone were put into the mayonnaise bottle, and it used through the zirconia beads of the amount of about 4 times of mixture (ϕ 0.3mm), and agitated with the paint shaker (a trade name, Asada Ironworker make) for 10 hours, the photoinitiator (IRUGAKYUA 184: a trade name, Ciba-Geigy Japan make) was added after churning, and the titanium oxide dispersion-liquid object of the following presentation was obtained. The presentation of the obtained titanium oxide dispersion liquid is as follows.

[0075]

(Presentation of titanium oxide dispersion liquid)

Rutile type titanium dioxide: TTO51 (C) (a trade name, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 10 weight partial powder: Disperbyk 163 (trade name, made in big KEMI Japan) 2 weight section photo-setting resin :P ET30 (a trade name, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) Four weight section photoinitiator: IRGACURE184 (a trade name, Ciba-Geigy Japan make)

0.2 weight section solvent: MIBK (a trade name, pure chemistry company make) The 37.3 weight sections [0076] 2) it becomes 10% of the weight (1 weight section) to the titanium oxide in said titanium oxide dispersion liquid about what was made to dissolve zinc acetylacetonato (the Matsumoto intersection trading company make) in a methanol as an addition zinc chelation object of a zinc chelation object, and was this dissolved -- as -- titanium oxide dispersion liquid -- in addition, the stirrer performed churning for 30 minutes and it considered as the coating constituent.

[0077] 3) the creation approach aforementioned process of a paint film -- the coating constituent immediately after preparation -- a surface non-processed TAC base material (FT-T -- 80 UZ) with a thickness of 50 micrometers After carrying out coating by bar coating-machine #2 to the top by the trade name and the Fuji film company and carrying out stoving for 1 minute at 60 degrees C, used H bulb of UV irradiation equipment (made in fusion UV systems Japan) for the light source, it was made to harden with the exposure of 500mJ(s), and the transparent membrane whose thickness after hardening is 0.1 micrometers was formed.

[0078] The radiationproofing test of the obtained spreading film was performed by evaluation of the steel wool-proof nature by grinding the field in the first half of the 20th inning against 200g load using the steel wool of **0000 using a sunshine weather meter about the spreading film which passed through 60 hours in 63-degree-C rainfall, 120 hours, and 200 hours. The result is shown in the following table 1. According to Table 1, it has checked that lightfastness was improved by adding a zinc chelation object 10% of the weight to titanium oxide.

[0079] [Example 2]

Zinc acetylacetonato (the Matsumoto intersection trading company make) was dissolved in the methanol as a preparation zinc chelation

object of coating liquid, the titanium oxide particle was added after adjusting liquid so that it might become 5% of the weight (0.5 weight sections) to titanium oxide, and it agitated with the stirrer for 1 hour. Then, in order to fly a solvent (methanol), oven performed 70-degree C heat treatment, the methanol was removed completely, and the titanium oxide particle coated with the zinc chelation object was obtained. Then, the titanium oxide particle with which what blended the dispersant, the photo-setting resin, the photoinitiator, and the solvent with the same presentation as said example 1 was coated by the zinc chelation object obtained at said process was added, and it used through zirconia beads like said example 1, and agitated with the paint shaker for 10 hours, the photoinitiator was added after churning, and it considered as the coating constituent. The presentation of the obtained coating constituent is as follows.

[0080]

Rutile type titanium dioxide: TTO51 (C) (a trade name, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) Ten weight sections zinc acetylacetonato (the Matsumoto intersection trading company make) 0.5 weight partial powder: Disperbyk 163(trade name, made in big KEMI Japan) 2 weight section photo-setting resin :P ET30 (a trade name, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) Four weight section photoinitiator: IRGACURE184 (a trade name, Ciba-Geigy Japan make)

0.2 weight section solvent: MIBK (a trade name, pure chemistry company make) The 37.3 weight sections [0081] At the creation approach aforementioned process of a paint film, the coating constituent immediately after preparation was applied by the same approach as said example 1 on the surface non-processed TAC base material (FT-T80UZ, a trade name, the Fuji film company make) with a thickness of 50 micrometers, and the paint film of this example 2 was obtained. The radiationproofing test was performed by the approach same about the obtained paint film as said example 1. The obtained result is shown in the following table 1. According to Table 1, by coating the titanium oxide by this example 2 with a zinc chelation object shows the effectiveness that a zinc chelation object was equivalent in a half amount was acquired rather than only adding a zinc chelation object to the titanium oxide dispersion liquid of said example 1.

[0082] [Example 1 of a comparison] In order that the front face of titanium oxide might secure only dispersibility, except [all] using the rutile type titanium dioxide which carried out surface preparation with stearin acid, and not using a zinc chelation object, like said example 1, the coating constituent was prepared and the paint film was formed like said example 1 using this coating constituent. The radiationproofing test was performed by the approach same about the obtained paint film as said example 1. The obtained result is shown in the following table 1. According to Table 1, by the radiationproofing test of the obtained paint film, it deteriorated at the time of 60 hours.

[0083] [Example 2 of a comparison] At the purpose which controls the photocatalyst activity of titanium oxide, it is aluminum 2O3. And except [all] using the rutile type titanium dioxide which carried out surface preparation with stearin acid, and not using a zinc chelation object, like said example 1, the coating constituent was prepared and the paint film was formed like said example 1 using this coating constituent. The radiationproofing test was performed by the approach same about the obtained paint film as said example 1. The obtained result is shown in the following table 1. According to Table 1, by the radiationproofing test of the obtained paint film, adhesion is maintained till 60 hours, but degradation in 120 hours becomes remarkable.

[0084]

[Table 1]

サンプル名	添加量 (%)	耐 光 性		
		6 0 時 間	1 2 0 時 間	2 0 0 時 間
実施例 1	1 0	A	B	B
実施例 2	5	A	B	B
比較例 1	0	E	E	E
比較例 2	0	A	E	E

A : 傷なし B : 多少傷有り C : 剥離ないが傷有り

D : 傷多く多少剥離 E : 完全に剥離

[0085]

[Effect of the Invention] the coating constituent of this invention -- the dispersibility as coating liquid, and distributed stability -- excelling -- shelf life -- excelling -- coating -- the paint film which is excellent also proper and was formed using the coating constituent of this invention has the small Hayes value, and can disappear or control degradation of the paint film by photocatalyst operation of the metallic-oxide particle added as a high refractive-index particle. The paint film of this invention can be applied suitable for an antireflection film and an acid-resisting film, and this invention can offer the image display device which applied the antireflection film disappeared or controlled in degradation of a paint film, or this antireflection film.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-371236

(P2002-371236A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
27/00	1 0 3	27/00	1 0 3 4 J 0 1 1
27/18		27/18	Z 4 J 0 3 7
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-179746 (P2001-179746)

(22) 出願日 平成13年6月14日 (2001. 6. 14)

(71) 出願人 000007897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 篠原 誠司

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 塩田 聡

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100099139

弁理士 光来出 良彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、及び画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 塗工液の分散性、分散安定性に優れ、保存性に優れ、塗工適正にも優れたコーティング組成物であって、塗膜とした場合に、ヘイズ値が小さく、光触媒作用による劣化を消失又は抑制することができる、コーティング組成物、該コーティング組成物を用いて形成された塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、該反射防止膜で表示面を被覆した画像表示装置を提供する。

【解決手段】 コーティング組成物は、少なくとも、

(1) 0.01~0.1 μ m の範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、(4) 有機溶剤、及び(5) 亜鉛キレート化物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(1) 0.01~0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、

(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、(4) 有機溶剤、及び、(5) 亜鉛キレート化物を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 少なくとも、(1) 0.01~0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、

(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、を含む分散液に、(5) 亜鉛キレート化物が添加されて調製されたことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項3】 少なくとも、(1) 亜鉛キレート化物で被覆された、0.01~0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項4】 前記金属酸化物微粒子は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、酸化アンチモン、インジウム錫混合酸化物及びアンチモン錫混合酸化物からなる高屈折率の金属酸化物微粒子の群から選ばれた1種又は2種以上の金属酸化物微粒子である請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項5】 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項6】 前記バインダー成分は、分子中に水酸基を残したバインダー成分であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項7】 分子中に水酸基を残した前記バインダー成分が、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート及びジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の成分であることを特徴とする請求項6記載のコーティング組成物。

【請求項8】 前記金属酸化物微粒子10重量部に対して、前記バインダー成分を4~20重量部、及び、分散剤を2~4重量部の割合で含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項9】 前記有機溶剤は、ケトン系溶剤であることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項10】 光開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び/又は2-メチル

-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンを含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項11】 前記有機溶剤は、コーティング組成物の全固形分0.5~50重量部に対して、50~99.5重量部の割合で配合されていることを特徴とする請求項1、2又は3記載のコーティング組成物。

【請求項12】 請求項1乃至11のいずれか1項に記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し、硬化させることにより得られ、硬化後膜厚が0.05~0.2 μ mの時に、屈折率が1.55~2.00で、且つ、JIS-K7361-1に規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値を、該基材だけのヘイズ値と変わらないか又は該基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする塗膜。

【請求項13】 光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が請求項12記載の塗膜であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項14】 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、該光透過層のうちの少なくとも一層が請求項12記載の塗膜であることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項15】 請求項12記載の塗膜が液体表示装置の表面に適用されてなる画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分散性、分散安定性、塗工適性に優れるコーティング組成物、及び、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜に関する。具体的には、LCDやCRT等の表示面を被覆する反射防止膜を構成する層、特に、中屈折率層乃至高屈折率層を形成するのに適した、耐光性が向上したコーティング組成物、該コーティング組成物を用いて形成した塗膜の層を有する反射防止膜、及び該反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶ディスプレイ(LCD)や陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【0003】 透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなることが従来から知られており、画像表示装置の表示面に高屈折率層または中屈折率層を形成し、さらにその上に低屈折率層を形成することにより、反射防止効果を向上させることが知られている。

【0004】 このような反射防止膜の高屈折率層または中屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に

大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0005】気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の高屈折率層及び中屈折率層を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

【0006】一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スラードコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる高屈折率層及び中屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るといふ問題点がある。

【0007】近年、優れた品質を有する高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成し得る塗布法として、有機物からなるバインダーの溶液中に酸化チタンや酸化スズ等の屈折率の高い金属酸化物微粒子を分散させた塗工液を基板上に塗布し、高屈折率塗膜或いは中屈折率塗膜を形成する方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記した高屈折率の金属酸化物微粒子を含んだ塗工液により塗膜を形成すると、高屈折率の金属酸化物微粒子は光触媒作用により、塗膜を劣化させるという問題がある。また、このような塗工液の固形成分が凝集すると、得られる塗膜のヘイズ値が高くなるという不都合がある。従って、高屈折率層及び中屈折率層の塗膜が光により劣化しないことが求められる。また、高屈折率層及び中屈折率層を形成する塗工液には、ヘイズ値の小さい均一な塗膜を形成するために十分な分散性を有することが求められる。また、塗工液には、長期間に渡って容易に保存できるように十分な分散安定性を有することが求められる。さらに、塗工液には、大量生産の観点から大面積薄膜を容易に形成できるように、塗工時に均一に薄く塗布することができ、且つ、乾燥むらが生じないように塗工適性が求められる。

【0009】本発明の目的は、上記技術要求を鑑み、塗工液の分散性、分散安定性に優れ、保存性に優れ、塗工適正にも優れたコーティング組成物であって、塗膜とした場合に、ヘイズ値が小さく、光触媒作用による劣化を消失又は抑制することができる、コーティング組成物、

該コーティング組成物を用いて形成された塗膜、反射防止膜、反射防止フィルムを提供し、さらには、該反射防止膜で表示面を被覆した画像表示装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明のコーティング組成物は、少なくとも、(1) 0.01~0.1 μm の範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、(4) 有機溶剤、及び(5) 亜鉛キレート化合物からなることを特徴とする。

【0011】本発明のコーティング組成物における、前記金属酸化物微粒子と亜鉛キレート化合物の共存の実施の形態は、少なくとも、(1) 0.01~0.1 μm の範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤を含む分散液に、(5) 亜鉛キレート化合物が添加されて調製されたことを特徴とする。

【0012】本発明のコーティング組成物における、前記金属酸化物微粒子と亜鉛キレート化合物の上記とは別の共存の実施の形態は、少なくとも、(1) 亜鉛キレート化合物で被覆された、0.01~0.1 μm の範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び(4) 有機溶剤からなることを特徴とする。

【0013】本発明のコーティング組成物は、酸化チタン(屈折率: 2.70)、酸化ジルコニウム(屈折率: 2.10)、酸化亜鉛(屈折率: 1.95)、酸化錫(屈折率: 2.00)、酸化セリウム(屈折率: 2.20)、酸化アンチモン(屈折率: 2.04)、インジウム錫混合酸化物(屈折率: 1.95~2.00)及びアンチモン錫混合酸化物(屈折率: 1.75~1.85)からなる高屈折率の金属酸化物微粒子の群から選ばれることができ、これらの1種又は2種以上を含有しているので、金属酸化物微粒子の種類又は添加量を変化させることにより、塗膜の屈折率を中屈折率乃至高屈折率の範囲で容易に調節することができる。

【0014】本発明のコーティング組成物においては、塗膜の屈折率を高める金属酸化物微粒子に対して亜鉛キレート化合物が共存しているので、金属酸化物微粒子の光触媒作用が亜鉛キレート化合物により消失又は抑制され、塗膜とした場合に光触媒作用が原因の塗膜の劣化が消失又は抑制されたものとなる。したがって、バインダー成分の塗膜の劣化に伴う塗膜の強度低下や、黄変現象が起り難い。

【0015】本発明のコーティング組成物には、アニオン性の極性基を有する分散剤が配合されているので、金

属酸化物微粒子の優れた分散性及び分散安定性を有しており、屈折率が中屈折率乃至高屈折率に調節された、ヘイズ値の小さい透明膜を形成することができ、ポットライフも長い。

【0016】また、本発明のコーティング組成物は塗工適性にも優れ、均一な大面積薄膜を容易に形成することができる。

【0017】本発明の塗膜は、上記本発明のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られる。硬化後の塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる亜鉛キレート化合物と、0.01~0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有する金属酸化物微粒子、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなるものである。

【0018】この塗膜は、透明性が高く、ヘイズ値が小さく、また、金属酸化物微粒子の配合量をコントロールして屈折率を調節できるので、反射防止膜を構成する一層又は二層以上の光透過層として好適に利用できる。

【0019】本発明によれば、硬化後膜厚が0.05~0.2 μ mの塗膜を形成した時に、屈折率を1.55~2.00の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361-1の規定に従って基材と一体の状態にて測定したヘイズ値を、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能である。

【0020】本発明の反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が、前記本発明の塗膜であることを特徴とする。

【0021】本発明の反射防止フィルムは、光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が、前記本発明の塗膜であることを特徴とする。

【0022】本発明の画像表示装置は、反射防止膜により表示面を被覆した画像表示装置であって、前記反射防止膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、前記光透過層のうちの少なくとも一層が、前記本発明の塗膜であることを特徴とする。

【0023】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。

【0024】金属酸化物微粒子

上記必須成分のうち金属酸化物微粒子は、本発明のコーティング組成物を用いて形成する塗膜の屈折率を所望の値に調節するための主要成分である。前記した金属酸化物微粒子は何れも屈折率が高く、且つ、無色であるか又はほとんど着色していないので、屈折率を調節するための成分として適している。

【0025】金属酸化物微粒子は、塗膜の透明性を低下させないために、いわゆる超微粒子サイズのものを用いる。ここで、「超微粒子」とは、一般的にサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 μ mから数100 μ mの粒径を有する粒子よりも粒径の小さいものを意味している。すなわち本発明において金属酸化物微粒子は、一次粒子径が0.01 μ m以上であり、且つ、0.1 μ m以下、好ましくは0.03 μ m以下のものを用いる。平均粒子径が0.01 μ m未満のものは、コーティング組成物中に均一に分散させることが困難であり、ひいては、金属酸化物微粒子を均一に分散させた塗膜が得られなくなる。また、平均粒子径が0.1 μ m超のものは、塗膜の透明性を損なうので好ましくない。

【0026】金属酸化物微粒子の一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）等により目視計測してもよいし、動的分散法や静的分散法等を利用する粒度分布計等により機械計測してもよい。金属酸化物微粒子の一次粒子径が上記範囲内であれば、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

【0027】本発明で利用できる金属酸化物微粒子として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化セリウム、酸化アンチモン、インジウム錫混合酸化物及びアンチモン錫混合酸化物は、多かれ少なかれ光触媒活性を有しているため、これらの金属酸化物微粒子を単に含むコーティング組成物を用いて塗膜を形成すると、光触媒作用によって塗膜を形成しているバインダー樹脂間の化学結合が切れて塗膜強度が低下したり、塗膜が黄変して塗膜の透明度が下がり、ヘイズ値が上昇しやすいという不都合がある。本発明では、このような不都合を取り除くために金属酸化物微粒子に亜鉛キレート化合物を共存させ、金属酸化物微粒子の光触媒活性を低下又は消失させている。

【0028】金属酸化物微粒子に亜鉛キレート化合物を共存させる好ましい方法には、金属酸化物微粒子を有機溶剤中に分散させた分散液中に、亜鉛キレート化合物を添加し、必要に応じてpH及び/又は温度条件を変えることで、金属酸化物微粒子の表面に所望の亜鉛キレート化合物を物理化学的に吸着させて共存させる方法、或いは亜鉛キレート化合物で金属酸化物微粒子を被覆する方法が挙げられる。金属酸化物微粒子の表面を亜鉛キレート化合物により被覆するには、亜鉛キレート化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に金属酸化物微粒子を分散させた後に、有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、被覆することができる。

【0029】金属酸化物微粒子の好ましい例としての酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、アモルファス型があるが、本発明においてはアナターゼ型やアモルファス型と比べてルチル型酸化チタンが屈折率が高いので

好ましく使用できる。

【0030】金属酸化物微粒子を分散させるために後述するようにアニオン性の極性基は酸化チタン微粒子との親和性が高いので、アニオン性の極性基を有する分散剤を配合することにより、金属酸化物微粒子、特に、酸化チタン微粒子を効率よく分散させることができる。

【0031】亜鉛キレート化合物

本発明に使用できる亜鉛キレート化合物には、亜鉛アセチルアセトナート $Zn(CH_3COCHCOCH_3)_2$ 、安息香酸亜鉛 $Zn(C_6H_5COO)_2$ 、酢酸亜鉛 $Zn(CH_3COO)_2$ 、2-エチルヘキシル酢酸亜鉛 $Zn(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)COO)_2$ 等が挙げられる。

【0032】バインダー成分

本発明のコーティング組成物中の電離放射線硬化性のバインダー成分は、本発明のコーティング組成物に成膜性や、基材や隣接する層に対する密着性を付与するために、必須成分として配合される。電離放射線硬化性のバインダー成分は、コーティング組成物中において重合していないモノマー又はオリゴマーの状態で存在しているので、コーティング組成物の塗工適性に優れ、均一な大面積薄膜を形成しやすい。また、塗膜中のバインダー成分を塗工後に重合、硬化させることにより十分な塗膜強度が得られる。

【0033】電離放射線硬化性のバインダー成分としては、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、又は開始剤の作用を受けて間接的に重合反応を生じる官能基を有するモノマー又はオリゴマーを用いることができる。本発明においては、主に、エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマーやオリゴマーを用いることができ、必要に応じて光開始剤が組み合わせられる。しかしながら、その他の電離放射線硬化性のバインダー成分を用いることも可能であり、例えば、エポキシ基含有化合物のような光カチオン重合性のモノマーやオリゴマーを用いてもよい。光カチオン重合性のバインダー成分には、必要に応じて光カチオン重合開始剤が組み合わせて用いられる。バインダー成分の分子間で架橋結合が生じるように、バインダー成分であるモノマー又はオリゴマーは、重合性官能基を2個以上有する多官能性のバインダー成分であることが好ましい。

【0034】エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマー及びオリゴマーとしては、具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フエノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレ

ート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート；ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。ここで「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。

【0035】電離放射線硬化性のバインダー成分のうちでも、分子中に水酸基を残したバインダー成分を用いるのが好ましい。水酸基もアニオン性の極性基であることから、当該バインダー成分は金属酸化物微粒子との親和性が高く、分散助剤として作用する。従って、該バインダー成分を用いると、コーティング組成物中および塗膜中での酸化チタンの分散性が向上し、また、分散剤の使用量を減らす効果がある。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

【0036】分子中に水酸基を残したバインダー成分としては、ペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレートをバインダー樹脂の骨格とし、該分子中に水酸基を残したものをを用いることができる。すなわち、そのようなバインダー成分は、一分子のペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールに2分子以上の(メタ)アクリル酸がエステル結合しているが、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールの分子中にもともとある水酸基の一部はエステル化されないまま残っているものであり、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレートを例示することができる。ペンタエリスリトール多官能アクリレート及びジペンタエリスリトール多官能アクリレートは、一分子中にエチレン性二重結合を2個以上有するので、重合時に架橋反応を起こし、高い塗膜強度が得られる。

【0037】光開始剤

ラジカル重合を開始させる光開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフエノン等を例示できる。これらのうちでも、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、及び、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用い

られる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン（イルガキュア 184 (Irgacure 184)）の商品名で日本チバガイギー社から入手できる。

【0038】分散剤

アニオン性の極性基を有する分散剤は、金属酸化物微粒子、特に、酸化チタン微粒子に対して親和性の高いアニオン性の極性基を有しており、本発明のコーティング組成物における金属酸化物微粒子に対して分散性を付与するために配合される。アニオン性の極性基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、水酸基などが該当する。

【0039】アニオン性の極性基を有する分散剤としては、具体的には、ビッケミー・ジャパン社がディスパービックの商品名で供給する製品群、すなわち、Disperbyk-111, Disperbyk-110, Disperbyk-116, Disperbyk-140, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, Disperbyk-182等を例示することができる。

【0040】これらのうちでも、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖に上記したようなアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、特に良好な分散性が得られ好ましい。数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法により測定することができる。このような条件に合うものとして、上記ディスパービックシリーズの中ではディスパービック163（Disperbyk-163）が挙げられる。

【0041】有機溶剤

本発明のコーティング組成物の固形成分を溶解分散するための有機溶剤は特に制限されず、種々のもの、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0042】本発明においては、ケトン系の有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明のコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの面積塗膜を容易に得ることができる。ケトン系溶剤としては、1種のケトンからなる単独溶剤、2種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、1種又は2種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性

質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を1種又は2種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。

【0043】有機溶剤としてケトン系溶剤を用い、金属酸化物微粒子の表面を上記したような有機化合物及び／又は有機金属化合物で被覆することにより、特に塗工適性に優れたコーティング組成物が得られ、均一な大面積薄膜を容易に形成できるようになる。この場合でも、アニオン性の極性基を有する分散剤として上記したようなエチレンオキサイド系の分散剤、すなわち、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、さらに好ましい。

【0044】その他の成分

本発明のコーティング組成物は、上記の必須成分以外に、必要に応じて電離放射線硬化性のバインダー成分の重合開始剤を含有するが、さらに、その他の成分を配合してもよい。例えば、必要に応じて紫外線遮蔽剤、紫外線吸収剤、表面調整剤（レベリング剤）などを用いることができる。

【0045】各成分の配合割合

各成分の配合割合は適宜調節可能であるが、一般的には、酸化チタン10重量部に対して、前記バインダー成分を4～20重量部、及びアニオン性の極性基を有する分散剤を4～10重量部の割合で配合する。ただし、バインダー成分として分子中に水酸基を残しているものを用いる場合には、当該バインダー成分が分散助剤として作用するので、アニオン性の極性基を有する分散剤の使用量を大幅に減らすことができる。アニオン性の極性基を有する分散剤を2～4重量部迄割合を低くして配合することができる。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

【0046】光開始剤を本発明のコーティング組成物に含ませる場合には、バインダー成分100重量部に対して光開始剤を通常は3～8重量部の割合で配合することができる。

【0047】また、有機溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。

【0048】有機溶剤の割合は、本発明のコーティング組成物中の固形分と有機溶剤の合計量を100重量部とした時に、本発明のコーティング組成物の全固形分0.5～50重量部に対して、前記有機溶剤を50～99.

5重量部の割合で配合するのが好ましく、さらに好ましくは、本発明のコーティング組成物の全固形分10～30重量部に対して、有機溶剤を70～90重量部の割合で用いることにより、分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

【0049】コーティング組成物の調製

上記各成分を用いて本発明のコーティング組成物を調製するには、塗工液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、コーティング組成物が得られる。

【0050】コーティング組成物の特徴

こうして得られた本発明のコーティング組成物は、必須成分として、所定の一次粒径を有し、亜鉛キレート化物が金属酸化物微粒子と均一に共存している。好ましい共存状態は、金属酸化物微粒子の表面に亜鉛キレート化物が物理化学的に吸着している状態や、亜鉛キレート化物で被覆された金属酸化物微粒子の状態が挙げられる。本発明のコーティング組成物は、このような共存状態の亜鉛キレート化物と金属酸化物微粒子が、電離放射線硬化性のバインダー成分、アニオン性の極性基を有する分散剤、有機溶剤を含む溶液中に均一に分散されている。

【0051】したがって、本発明のコーティング組成物は、透明性の阻害要因となる金属酸化物微粒子が均一に分散しているので、塗膜としたときにヘイズ値が非常に小さくなる特徴がある。すなわち、本発明のコーティング組成物中の金属酸化物微粒子の配合量をコントロールして屈折率を調節し、当該コーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥、硬化させることによって、所定の屈折率を有し、透明性が高く、ヘイズ値の小さい塗膜が得られる。従って、本発明のコーティング組成物は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層を形成するのに適しており、特に、金属酸化物微粒子の配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層乃至高屈折率層を形成するのに適している。

【0052】また、本発明のコーティング組成物は、長期間に渡る分散安定性にも優れているのでポットライフが長く、長期間保存した後に使用する場合でも透明性が高く且つヘイズ値の小さい塗膜を形成することができる。

【0053】さらに、本発明のコーティング組成物は、塗工適性に優れ、被塗工体の表面に、容易に薄く広く且つ均一に塗布することができ、均一な大面積薄膜を形成できる。特に、ケトン系溶剤を用いると蒸発速度が適度で、塗膜の乾燥むらが生じ難いので、均一な大面積薄膜を特に形成しやすい。

【0054】本発明のコーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥し、電離放射線硬化させることによって、実質的に無色透明でヘイズ値の小さい塗

膜を形成することができる。

【0055】被塗物

本発明のコーティング組成物を塗布する基材は特に制限されない。好ましい基材としては、例えば、ガラス板、トリアセートセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテル、トリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、(メタ)アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。基材の厚さは、通常25 μ m～1000 μ m程度である。

【0056】塗膜形成方法

本発明のコーティング組成物は、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキシ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法で基材上に塗布することができる。

【0057】本発明のコーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に所望の塗工量で塗布した後、通常は、オーブン等の加熱手段で加熱乾燥し、その後、紫外線や電子線等の電離放射線を放射して硬化させることにより塗膜が形成される。

【0058】塗膜の特徴

上記のようにして得られた塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる物質としての亜鉛キレート化物が、金属酸化物微粒子と共存しており、好ましくは、金属酸化物微粒子の表面に亜鉛キレート化物が物理化学的に吸着して共存しており、或いは、亜鉛キレート化物により金属酸化物微粒子が被覆されて共存しており、このような共存状態の亜鉛キレート化物と、金属酸化物微粒子がアニオン性の極性基を有する分散剤により、硬化した塗膜中に均一に分散している。そのために、塗膜のヘイズ値の上昇を抑制することができる。

【0059】本発明の塗膜は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層として好適に利用することができ、特に、金属酸化物超微粒子の種類及び配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層乃至高屈折率層を形成するのに適している。本発明の塗膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層(光透過層)を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの少なくとも一層を形成するのに用いることができる。なお、本明細書では、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称している。

【0060】本発明によれば、硬化後膜厚が0.05～0.2 μ mの塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.00の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361の

規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値が、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能である。

【0061】また、反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、本発明の塗膜をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と本発明の塗膜の屈折率のバランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られる。従って、本発明の塗膜は、単層の反射防止膜としても有効に機能する場合がある。

【0062】本発明の塗膜は、特に、液晶表示装置（LCD）や陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に中屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

【0063】塗膜の適用例

図1は、本発明の塗膜を光透過層として含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置101の一例の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2（2R、2G、2B）とブラックマトリックス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、背面側のガラス基板6の一面に透明電極層7を設け、背面側のガラス基板6とカラーフィルター4とを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶Lを封入し、背面側のガラス基板6の外面に配向膜9を形成し、表示面側のガラス基板1の外面に偏光フィルム10を貼り付け、後方にバックライトユニット11を配置したものである。

【0064】図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール（PVA）等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース（TAC）等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

【0065】ここで、液晶表示装置の内部から射出する光を拡散させて眩しさを低減させるために、ハードコート層16の表面を凹凸形状に形成したり或いはハードコート層16の内部に無機や有機のファイラーを分散させてハードコート層16内部で光を散乱させる機能を持たせた防眩層（アンチグレア層）を兼ねてもよい。

【0066】多層型反射防止膜17の部分は、バックライトユニット11側から鑑賞側に向かって中屈折率層18、高屈折率層19、低屈折率層20が順次積層された

3層構造を有している。多層型反射防止膜17は、高屈折率層19と低屈折率層20が順次積層された2層構造であってもよい。なお、ハードコート層16の表面が凹凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層型反射防止膜17も図2に示すように凹凸形状となることが一般的である。

【0067】低屈折率層20は、例えば、シリカやフッ化マグネシウム等の無機物、フッ素系樹脂等を含有する塗工液から得られる屈折率1.46以下の塗工膜を用いて形成することができる。また、中屈折率層18及び高屈折率層19は、本発明のコーティング組成物を塗工して形成することができ、中屈折率層18には屈折率1.46～1.80の範囲の光透過層、高屈折率層19には屈折率1.65以上の光透過層が使用される。

【0068】この多層型反射防止膜17の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光灯の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、ハードコート層16を防眩層を兼ねたものとしてできるので、内部からの直進光及び外光が散乱されるために、反射のざらつき感が軽減し、表示の視認性がさらに向上する。

【0069】液晶表示装置101の場合には、偏光素子12と保護フィルム13、14からなる積層体に本発明のコーティング組成物を塗布して屈折率を1.46～1.80の範囲で調節した中屈折率層18と屈折率を1.65以上に調節した高屈折率層19を形成し、さらに低屈折率層20を設けることができる。そして、多層型反射防止膜17を含む偏光フィルム10を接着剤層15を介して鑑賞側のガラス基板1上に貼着することができる。

【0070】これに対し、CRTの表示面には偏光フィルム10を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRTの表示面に本発明のコーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明の塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明のコーティング組成物を塗布しなくて済む。

【0071】光透過性を有する基材フィルムの一面側又は両面に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、該光透過層のうちの少なくとも一層を本発明の塗膜で形成することにより、反射防止フィルムが得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要がある、できるだけ透明に近いものが好ましい。

【0072】図3は、本発明の塗膜を含んだ反射防止フィルム102の一例の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム102は、光透過性を有する基材フィルム21の一面側に、本発明のコーティング組成物

を塗布して高屈折率層22を形成し、さらに高屈折率層22の上に低屈折率層23を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層22と低屈折率層23の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、高屈折率層22だけでなく中屈折率層23も、本発明のコーティング組成物を塗布して形成することができる。

【0073】

【実施例】〔実施例1〕

コーティング液の調製及び塗膜の形成

1) 酸化チタン分散液の調製

高屈折率材料としてルチル型酸化チタン含量が79~85%で、 Al_2O_3 及びステアリン酸で表面処理し、一次粒径0.01~0.03 μm で、比表面積が50~60 m^2/g で、吸油量が24~30 $g/100g$ で、表面が親水性のルチル型酸化チタン(TTO51(C)：商品名、石原産業社製)を用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PET30：商品名、日本化薬社製)を用意

(酸化チタン分散液の組成)

ルチル型酸化チタン：TTO51(C) (商品名、石原産業社製) 10重量部

分散剤：Disperbyk 163 (商品名、ビックケミー・ジャパン社製) 2重量部

光硬化性樹脂：PET30 (商品名、日本化薬社製) 4重量部

光開始剤：IRGACURE 184 (商品名、日本チバガイギー社製)

0.2重量部

溶剤：MIBK (商品名、純正化学社製)

37.3重量部

【0076】2) 亜鉛キレート化合物の添加

亜鉛キレート化合物として亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製)をメタノールに溶解させ、該溶解したものを前記酸化チタン分散液中の酸化チタンに対して、10重量%(1重量部)になるように酸化チタン分散液に加えて、スターラーで30分攪拌を行い、コーティング組成物とした。

【0077】3) 塗膜の作成方法

前記工程で調製直後のコーティング組成物を、厚さ50 μm の表面無処理TAC基材(FT-T80UZ、商品名、富士フィルム社製)上にバーコーター#2で塗工し、60℃で1分間加熱乾燥した後、UV照射装置(フュージョンUVシステムズジャパン(株)製)のHバルブを光源に用いて500 mJ の照射量で硬化させ、硬化後膜厚が0.1 μm の透明膜を形成した。

【0078】得られた塗布膜の耐光性試験は、サンシャインウェザーメーターを用い、63℃降雨における60時間、120時間、200時間を経た塗布膜について、#0000のスチールウールを用い、200 g 荷重で20回表面を擦ることによる耐スチールウール性の評価に行った。その結果を下記の表1に示す。表1によれ

ルチル型酸化チタン：TTO51(C) (商品名、石原産業社製) 10重量部

亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製) 0.5重量部

分散剤：Disperbyk 163 (商品名、ビックケミー・ジャパン社製) 2重量部

した。アニオン性の極性基を有する分散剤としては、顔料に親和性のあるブロック共重合体(ディスパービック163：商品名、ビックケミー・ジャパン社製)を用意した。光開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(イルガキュアー184：商品名、日本チバガイギー社製)を用意した。有機溶剤としては、メチルイソブチルケトンを用意した。

【0074】ルチル型酸化チタン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、分散剤(ディスパービック163、商品名、ビックケミー・ジャパン社製)、および、メチルイソブチルケトンをマヨネーズ瓶に入れ、混合物の約4倍量のジルコニアビーズ($\phi 0.3mm$)を媒体に用いてペイントシェーカー(商品名、浅田鉄工(株)製)で10時間攪拌し、攪拌後に光開始剤(イルガキュアー184：商品名、日本チバガイギー社製)を加えて下記組成の酸化チタン分散液物を得た。得られた酸化チタン分散液の組成は以下の通りである。

【0075】

ば、酸化チタンに対して亜鉛キレート化合物を10重量%添加することで、耐光性が改善されることが確認できた。

【0079】〔実施例2〕

コーティング液の調製

亜鉛キレート化合物として亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製)をメタノールに溶解させ、酸化チタンに対して5重量%(0.5重量部)になるように液を調整後、酸化チタン微粒子を加え、スターラーで1時間攪拌した。その後、溶剤(メタノール)を飛ばすために、オーブンで70℃の熱処理を行い、メタノールを完全に除去して、亜鉛キレート化合物でコーティングした酸化チタン微粒子を得た。その後、分散剤、光硬化性樹脂、光開始剤、溶剤を前記実施例1と同じ組成に配合したものに、前記工程で得られた亜鉛キレート化合物でコーティングした酸化チタン微粒子を添加して前記実施例1と同様にジルコニアビーズを媒体に用いてペイントシェーカーで10時間攪拌し、攪拌後に光開始剤を加え、コーティング組成物とした。得られたコーティング組成物の組成は以下の通りである。

【0080】

ルチル型酸化チタン：TTO51(C) (商品名、石原産業社製) 10重量部

亜鉛アセチルアセトナート(松本交商社製) 0.5重量部

分散剤：Disperbyk 163 (商品名、ビックケミー・ジャパン社製) 2重量部

光硬化性樹脂：PET30（商品名、日本化薬社製）

4重量部

光開始剤：IRGACURE184（商品名、日本チバガイギー社製）

0.2重量部

溶剤：MIBK（商品名、純正化学社製）

37.3重量部

【0081】塗膜の作成方法

前記工程で調製直後のコーティング組成物を、前記実施例1と同じ方法で厚さ50 μ mの表面無処理TAC基材（FT-T80UZ、商品名、富士フィルム社製）上に塗布して本実施例2の塗膜を得た。得られた塗膜について前記実施例1と同じ方法で耐光性試験を行った。得られた結果を下記の表1に示す。表1によれば、本実施例2による酸化チタンを亜鉛キレート化合物でコーティングすることにより、前記実施例1の酸化チタン分散液に単に亜鉛キレート化合物を添加するよりも、亜鉛キレート化合物が半分の量で、同等の効果が得られたことが分かる。

【0082】〔比較例1〕酸化チタンの表面が分散性のみ確保するためにステアリン酸で表面処理したルチル型酸化チタンを用いること、及び亜鉛キレート化合物を用いないこと以外は全て前記実施例1と同様にして、コーティング組成物を調製し、該コーティング組成物を用いて前記実施例1と同じようにして塗膜を形成した。得られ

た塗膜について前記実施例1と同じ方法で耐光性試験を行った。得られた結果を下記の表1に示す。表1によれば、得られた塗膜の耐光性試験では60時間の時点で劣化した。

【0083】〔比較例2〕酸化チタンの光触媒活性を抑制する目的で、 Al_2O_3 およびステアリン酸で表面処理したルチル型酸化チタンを用いること、及び亜鉛キレート化合物を用いないこと以外は全て前記実施例1と同様にして、コーティング組成物を調製し、該コーティング組成物を用いて前記実施例1と同じようにして塗膜を形成した。得られた塗膜について前記実施例1と同じ方法で耐光性試験を行った。得られた結果を下記の表1に示す。表1によれば、得られた塗膜の耐光性試験では60時間までは密着性を保つが、120時間での劣化が顕著となる。

【0084】

【表1】

サンプル名	添加量 (%)	耐 光 性		
		60時間	120時間	200時間
実施例1	10	A	B	B
実施例2	5	A	B	B
比較例1	0	E	E	E
比較例2	0	A	E	E

A：傷なし B：多少傷有り C：剥離ないが傷有り

D：傷多く多少剥離 E：完全に剥離

【0085】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物は、塗工液としての分散性、分散安定性に優れ、保存性に優れ、塗工適正にも優れており、本発明のコーティング組成物を用いて形成した塗膜は、ヘイズ値が小さく、高屈折率微粒子として添加した金属酸化物微粒子の光触媒作用による塗膜の劣化を消失又は抑制することができる。本発明の塗膜は、反射防止膜、反射防止フィルムに好適に適用でき、本発明は、塗膜の劣化を消失又は抑制された反射防止膜、或いは該反射防止膜を適用した画像表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

【図2】図1の液晶表示装置における表示面側のガラス

基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。

【図3】本発明の塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例であり、その断面を模式的に示した図である。

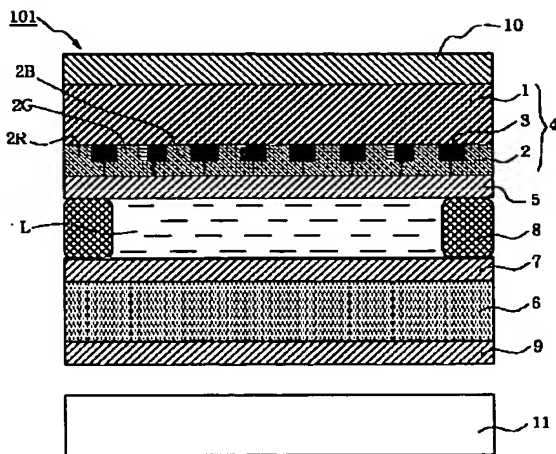
【符号の説明】

- 1 表示面側のガラス基板
- 2 画素部
- 3 ブラックマトリックス層
- 4 カラーフィルター
- 5、7 透明電極層
- 6 背面側のガラス基板
- 8 シール材
- 9 配向膜
- 10 偏光フィルム
- 11 バックライトユニット
- 12 偏光素子

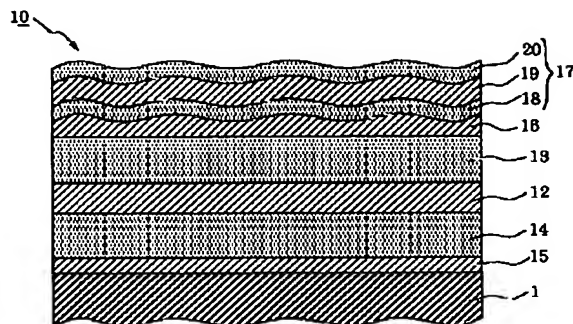
13、14 保護フィルム
 15 接着剤層
 16 ハードコート層
 17 多層型反射防止膜
 18 中屈折率層

19、22 高屈折率層
 20、23 低屈折率層
 21 基材フィルム
 101 液晶表示装置
 102 反射防止フィルム

【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

C 08 F 2/50

C 08 F 2/50

5 G 4 3 5

C 09 C 1/00

C 09 C 1/00

3/08

3/08

C 09 D 4/00

C 09 D 4/00

5/00

5/00

Z

7/12

7/12

171/00

171/00

201/02

201/02

G 02 B 1/11

G 09 F 9/00

3 1 3

G 09 F 9/00

G 02 B 1/10

A

F ターム(参考) 2K009 AA05 AA06 AA12 AA15 CC03
CC09 CC26 CC45 DD02
4F100 AA17A AA21A AA25A AA27A
AA28A AA29A AH08A AK54A
AR00C AT00B BA02 BA03
BA07 BA10B BA10C BA26
CC00A DE01A GB41 JB14A
JN06 JN18A JN18B JN18C
JN30 YY00A YY00B
4J011 PA04 PA16 PA90 PC08 QA17
QA23 RA08 RA11 RA12 SA61
SA78 SA83 UA01 UA04 WA02
4J037 AA08 AA22 CB26 DD05 DD30
EE03 EE25 EE28 EE43 FF21
4J038 CE052 CG031 CG141 CG171
CH021 CH121 CH181 GA03
GA06 GA14 HA216 JA03
JA07 JA17 JA32 JA55 JC38
KA03 KA06 KA09 KA12 KA20
LA03 MA02 MA09 MA12 MA14
NA01 NA03 NA17 NA24 NA26
PA17 PB11 PC03 PC08
5G435 AA01 GG11 HH01 HH03 HH20
KK07